

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
B01J 35/02

(45) 공고일자 1999년01월 15일

(11) 등록번호 특0170366

(24) 등록일자 1998년10월 15일

(21) 출원번호	특1989-009249	(65) 공개번호	특1990-001410
(22) 출원일자	1989년06월30일	(43) 공개일자	1990년02월27일
(30) 우선권주장	219,984 1988년07월 15일 미국(US)		
(73) 특허권자	코닝 인코오포레이티드	알프레드 엘. 미첼슨	
	미합중국 뉴욕 코닝 하우톤 파크		
(72) 발명자	토마스 피터 디안제리스		
	미합중국 뉴욕 빅 플레이트 48 처치힐 플레이스		
	어윈 모리스 라크만		
	미합중국 뉴욕 코닝 19 이스트 5가		
	라자 라오 우시리카		
	미합중국 뉴욕 페인티드 포스트 101 웨스트 힐 테라스		
(74) 대리인	이철		

심사관 : 이태영

(54) 촉매물질을 포함한 일체화된 다공성 구조체로부터 형성된 촉매물질-담체로 구성된 촉매 구조물

요약

내용 없음

명세서

[발명의 명칭]

촉매물질을 포함한 일체화된 다공성 구조체로부터 형성된 촉매물질-담체로 구성된 촉매 구조물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 촉매 구조물에 관한 것으로, 활성촉매 물질이 이 구조물에 완전히 결합된 촉매 구조물에 관한 것이다.

이러한 구조물중의 질화물질(batch material)은 촉매물질과 혼합되는데, 촉매물질은 고표면적의 과상체와 결합되어 질화물질과는 화학적으로 무관한 방법으로 질화물질에 가한다.

그 다음, 이 혼합물은 압출되고, 연소시키거나 소결시켜 촉매물질이 상기 구조물에 완전 결합된 촉매 구조물로 산출된다.

통상적으로 벌집형 세라믹과 같은 구조물은 한번 굽고, 압출되고, 연소되며 촉매물질/수세코팅 슬러리로 코팅시킨 다음, 소결시켜 상당히 촉매적 활성인 기질로 제조된다.

이렇게 제조하는 방법은 사용시 몇가지 단점을 가지고 있다. 촉매물질이 수세코팅된 데에 결합되기 때문에 촉매물질의 체류시간은 수세코팅 기질 결합면과의 결합정도에 좌우된다는 것이다.

이렇게 생성된 생성물은 사용시 통상적인 충격을 받게 되면, 열팽창 충격, 배출, 진동 등에 인한 기계적 충격으로 인하여 코팅물은 벗겨져 떨어져 나가게 된다.

또한, 생성 제조방법 그 자체에도 문제점이 있다. 코팅조작이 다단계 즉, 기질을 제조하고, 코팅시키고, 최종 소결시켜 제조한다는 것이다. 실질적인 사용에 앞서서, 이 약한 코팅은 최종 목적지로의 운반에 수반되는 필수불가결한 선적 및 조작에서의 기계적인 충격에 처하게 된다.

상기 촉매적으로 코팅된 기질에서 수반되는 문제점을 해결하고자, 미합중국 특허 제4,295,818호에서는 질화물질에 촉매물질을 분말화하여 도입하였다.

이 특허에서는 촉매물질을 질화물질과 혼합하여 촉매물질이 구조물내에 균일하게(homogeneously) 산재하도록 하는 것이다.

이러한 촉매 분배의 단점은 어떤 활성 촉매들은 구조물내에서 사장되어 결과적으로 이 촉매들의 특정부분들은 접근키 어렵다는 것이다.

부가적으로 이 촉매물질은 구조물의 모체성분(matrix component)에 결합될 수도 있다.

만약, 어떤 방법으로든 간에 촉매물질이 구조적인 성분으로 수용될 수 없다면, 이는 구조물을 계속적으로 열악하게 만드는 것일 것이다.

이러한 활성촉매 물질 및 구조적인 수용에 대한 필요성은 특정 촉매물질-담체시스템에 유용한 촉매의 종류를 한정시키게 된다.

촉매물질을 촉매물질-담체 구조물에 결합시키는 다른 방법으로서, 미합중국 특허 제4,522,940호에서의 함침(impregnation), 미합중국 특허 제4,536,482호의 코스퍼터링(cosputtering)을 들 수 있다.

이는 기질을 연소시킨 다음 이들 방법이 개입되므로 고온반응이 수반되어 결국 촉매물질-담체시스템에서의 유용한 결합력이 촉매물질이 담체와 함께 연소되는 경우보다 훨씬 작게 된다.

수세코팅물질을 기질에 결합시키고자 하는 시도가 미합중국 특허 제4,657,880호에서 있었다. 이 특허에서는 수세코팅을 구조물내로 결합시킴으로서 촉매물질이 나중에 결합하기 위해 좀더 큰 표면적을 부여하였다.

그러나, 이 방법은 부가적인 표면적을 제공하지만 여전히 촉매물질은 기질 구조물에 완전히 결합되지는 않는다.

따라서, 본 발명의 목적은 구조물에 완전히 결합된 활성촉매 물질을 제공하여 상기 언급한 선행기술들의 문제점을 극복하는데 있으며, 촉매물질을 촉매-담체 구조물에 결합시키는 좀 더 간략한 제조방법을 제공하는데 있다.

본 발명에 따라 제조된 구조물은 연료 연소시 독성이 있는 부산물을 발생시키는 촉매 반응을 일으키는 유기 연료 발전소의 배기부에 유용하게 사용될 수 있으며, 또한, 내연기관의 배기부에서 요하는 촉매반응을 위해서 또는 고표면적의 내구성 촉매를 요하는데에 사용될 수 있을 것이다.

본 발명의 목적은 고표면적의 괴상체 상에 및/또는 내에 분산된 활성촉매 물질을 제공하여 하나의 구조물에 완전히 결합된 촉매물질-괴상체를 제공하는데 있다.

이러한 완전한 결합관계를 제공하기 위하여, 본 발명의 범주내에서는 촉매물질-괴상체를 질화물질에 혼합하되, 그 괴상체는 합성된 구조물에 결합되나 구조물과는 꼭 화학적 결합이 요구되지는 않는다는 개념도 좀 더 고려될 수 있을 것이다.

본 발명은 촉매물질-괴상체를 제공하는데, 괴상체는 고표면적의 분말 옥사이드 및/또는 그 전구체 및 바인더(바람직하기로는 유기 바인더)로 구성되어 있다.

이렇게 일단 제조되면, 유기적으로 처리하여 고표면적의 촉매물질-괴상체는 균일한 구조체를 얻고자 구조적인 질화물질과 혼합된다.

그 다음 상기 구조체는 적절한 금형으로 압출되어 구조물로 제조된다.

그 다음 그 구조물은 건조되고, 소결되어 내부 혼합된 유기 바인더는 태워 없어지고, 다공성 구조물내의 기공(housing)에 촉매물질-괴상체를 잔존시킨다.

그 결과 구조물내에는 구조물과 완전히 결합되긴 했으나, 반드시 구조적인 매트릭스(structural matrix)에 결합되지는 않은 용이하게 접근 가능한 활성촉매 물질이 존재하게 된다.

더군다나, 고표면적의 촉매물질-괴상체는 다공성의 소결된 금속 분말의 구조물내에 함유될 수 있다.

또한, 본 발명은 고표면적의 괴상체 상에 및/또는 내에 분산된 하나 및/또는 다수의 촉매물로 구성된 구조물을 제조하는 방법을 제공하는 것으로 이 방법은 a) 상기 고표면적의 괴상체와 질화물질을 혼합하여 구조체를 형성하고, b) 상기 구조체를 경화된(hardened) 구조물로 연소시키는 단계로 구성된다.

효과적인 방법으로 촉매는 괴상체 형태로서 압출하기 전에 질화물질에 첨가된다.

촉매화 반응방법으로 상기 구조물은 유기 연료 발전소 및 내연기관의 배기부에 설치하는 것이 고려될 수 있다.

마지막으로 본 발명은 구조물 벽내에 있는 활성촉매 물질을 제공하는 것으로 상기 촉매물질은 고표면적의 물질과 혼합되고 유기 바인더로 코팅된다.

이 바인더는 연속적으로 소결시 태워 없어져서 구조물내 화학적 또는 비화학적으로 결합된 촉매물질-괴상체를 제공하게 된다.

상기 촉매물질-괴상체는 바인더를 태워 없앤 촉매물질-괴상체의 경우보다 다소 크고, 다공성인 구조물의 기공내에 물리적으로 포집되어 있다.

상기 촉매물질-괴상체는 구조물의 벽에 묻혀 버리거나 및/또는 벽으로부터 다소 돌출될 수도 있다.

본 발명에 따른 생성물은 다공성 구조물내에 포집된 다수의 활성촉매 물질-괴상체이다. 양호한 촉매물질은 귀금속으로서 로듐, 레늄, 루테튬, 이리듐, 파라듐, 백금, 금, 은의 금속 및/또는 이들의 혼합물 및/또는 이들의 옥사이드, 및/또는 이들의 화학적 전구체로 구성된 그룹중 선택된다.

상기 촉매물질의 혼합물로서 파라듐-루테튬 혼합물을 들 수 있다.

상기 귀금속은 단독으로 및/또는 여러 종류로 첨가될 수도 있다. 또한, 본 발명의 범주내에서 다음 촉매 물질도 사용 가능하다.

즉, 바나듐, 구리, 코발트, 망간, 아연, 니켈, 크롬, 몰리브덴, 니오븀, 탄탈륨, 텅스텐, 철, 티타늄, 지르코늄 및/또는 이들의 혼합물 등의 비천금속, 또는 이들의 옥사이드 및/또는 화학적 전구체로 구성된 그룹중 선택되며 또한, 상기 물질들은 단독 및/또는 여러 종류로 사용될 수 있다.

여러종류로 사용된 한 예로는 철-바나듐의 혼합물을 들 수 있다. 제올라이트 및 알루미늄도 촉매물질로

서 본 발명의 유용한 용도상 사용될 수 있다. 제올라이트 및 알루미늄은 그 자체 촉매물질-괴상체로서 사용되거나 이하 언급하겠지만 다른 괴상체와 결합될 수도 있다.

선택된 촉매물질은 고표면적의 옥사이드와 혼합되어 촉매물질-괴상체 상에 및/또는 내에 분산된다.

고표면적의 옥사이드의 예로서 알루미늄, 지르코니아, 티타니아, 실리카, 희토류옥사이드, 알칼리토류옥사이드 및 제올라이트 등을 들 수 있다.

상기 고표면적의 옥사이드는 동일한 질화물질내에서 단독으로 또는 여러종류로 사용될 수 있다.

상기 괴상체의 크기는 0.5-200미크론, 바람직하게는 0.5-100미크론이다.

고표면적의 촉매물질-괴상체는 메틸셀룰로오즈, 헥사데카놀, 용융왁스, 옥타데카놀, 실리콘, 에폭시수지, 중합 푸루푸릴(furfuryl)과 같은 미합중국 특허 제4,657,880호(이하 참조로 사용됨)에서 언급한 유기 바인더로 코팅되거나 혼합된다. 그 다음 상기 촉매물질-괴상체를 질화물질에 첨가한다. 혼합된 촉매물질은 각기 고표면적의 옥사이드에 도입되어 혼합된 촉매물질-괴상체를 형성한다.

이렇게 질화물질에 분리시켜 도입함으로써 다른 특정 고표면적의 옥사이드에 결합될 수 있는 각각의 촉매물질의 구조물에 도입될 수 있는 매개체를 부여하여 고려된 반응물에 촉매화 할 수 있는 구조물을 제조하게 된다.

상기 질화물질로는 세라믹, 유리-세라믹, 유리, 서메트(cermet, 요업금속), 금속 분말, 또는 그 전구체 및/또는 이들의 혼합물을 들 수 있다.

상기 금속 분말로는 스테인레스 300 및 400 시리즈 또는 철, 알루미늄, 구리, 니켈, 티타늄, 칼슘, 주석, 크롬, 마그네슘 금속 분말 또는 이들의 합금 또는 이들의 혼합물로 구성된 그룹 중 선택될 수 있다. 적절한 유기 바인더를 질화물에 가하여 가공성 및 가공특성을 제공한다.

개기공(open porosity)은 가장 양호하고, 질화물 형성 구성 및 연소 사이클로 조절된다.

기공은 개기공 또는 폐기공(close porosity)일 수 있으며, 그 결과 각기 최대 60% 및/또는 0-20%를 함유하는 구조물을 제공한다. 질화물질로 사용된 세라믹 분말은 그 크기가 0.5-200미크론, 바람직하기로는 0.5-100미크론 범위이다.

금속 분말의 크기 범위는 0.5-200미크론, 바람직하기로는 0.5-100미크론이다. 금속 분말을 사용할 때 그 크기가 너무 작으면 자연발화(pyrophoricity)하기 때문에 상당한 주의를 요한다. 적절한 세라믹 질화물질로는 코디에라이트(cordierite), 몰라이트(mullite), 알루미늄 리튬알루미노 실리케이트, 지르콘, 장석(feldspars), 석영, 용융 실리카, 고령토(kaolin clay), 알루미늄, 티타네이트, 실리케이트, 스피넬(spinnels) 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 가장 양호한 세라믹은 코디에라이트이다.

특히, 유용한 금속 분말로는 적어도 80wt%의 알루미늄과 철, 그리고 마그네슘 및 칼슘으로 구성된 그룹 중 선택된 알칼리토금속이 약 1% 이하로 구성된 조성물이 좋다.

양호한 금속 분말로는 50~90wt% 철, 5~30wt% 알루미늄 및 선택적인 소결보조제로서 약 1wt% 이하의 마그네슘 및/또는 칼슘과 선택적 부가로서 10wt%까지의 주석, 10wt%까지의 구리 및 10wt%까지의 크롬(단, 주석, 구리 및 크롬의 전체 wt%는 20%보다 작다)으로 구성된 조성물이다.

이들 금속 분말 구조물의 제조방법 및 특성은 1987년 5월 27일 미합중국에 출원(출원번호 54,845)되고, 1988년 7월 19일에 미합중국 특허 제4,758,272호로 등록된 특허에 잘 나타나 있으며, 이하 이 특허는 본 명세서에 참조로 사용하였다. 일단 제조된 촉매물질-괴상체와 질화물질의 혼합물은 질화물질내에 골고루 분산시키도록 균일화한다.

그러나, 다양한 조성의 촉매물질-괴상체는 구조물내에 비균질화한 방법으로 도입되어 다양한 배기 유출에 맞출 수 있도록 촉매화 반응 정도를 조절할 수도 있다. 혼합된 촉매물질-괴상체로 이루어진 구조체는 다양한 형성기법으로 하나의 획일적인 구조물로 형성될 수 있고, 일정한 금형으로 압출되어 일정한 구조물 특히 벌집형과 같은 본 발명의 기술분야에서 널리 알려진 구조물로 제조될 수 있다.

일단 형성된 구조물은 800~1500℃, 양호하기로는 800~1300℃하에 연소되어 소결된다. 이 소결은 불활성가스, 산화 및/또는 환원 분위기하에 행해질 수 있다. 벌집형 또는 다른 구조의 구조물을 연소시켜 유기 바인더는 태워 없어지고, 질화물질은 소결되어 강력한 구조체를 형성한다. 소결시킴으로서 촉매물질-괴상체는 효율적인 주위의 크기 축소(circumferential size shrinkage)가 일어난다.

구조형성 및 소결방법은 구조물내에 있는 포집된 타원형과 같은 괴상체에 개기공성 및/또는 폐기공성을 부여한다. 벌집형벽 및 좀 더 작게 포집된 타원형의 촉매물질-괴상체의 기공은 반응물에 대해 좀 더 유용한 촉매로의 기능을 부여해준다.

유기 바인더를 태워 없어지게 함으로써 활성촉매 물질에 액체의 흐름을 가능케하는 구조물내의 미세한 채널 및 통로를 제공하게 된다. 일반적으로 고표면적의 스피넬(spinnel)을 Pt 및 Rh염 또는 다른 촉매물질과 결합되고, 분산제 및 아크릴 바인더와 혼합된 다음 분산건조된다.

이렇게 분산건조시킴으로써 고표면적의 스피넬 및 촉매물질로 된 촉매물질-괴상체는 단단하고 거칠게 된다.

이러한 괴상체는 마그네슘 코디올라이트 유리분말 또는 스테인레스 스틸분말과 혼합되고 바인더로서 메틸셀룰로오즈를 사용하여 벌집형으로 압출된다.

이러한 방법으로 촉매물질-고표면적의 물질은 벌집형의 벽에 도입된다. 아크릴과 같은 바인더를 첨가함으로써 괴상체에 충분한 견고성을 부여하여 압출시 분리되지 않도록 한다. 약간 코디올라이트유리-세라

믹은 옥사이드를 유리로 녹임으로써 제조된다.

이들 유리는 18.7wt% MnO_2 , 3.8wt% MgO , 31.4wt% Al_2O_3 및 46.1wt% SiO_2 의 조성으로 구성되며, 이는 1650℃에서 녹고 슬랩(Slab, 평판)으로 성형된다. 이 슬랩을 분쇄하고 연마하여 -325메쉬(44 μ)의 크기분말로 제조한다. 이들 분말은 900℃ 이상에서 양호한 열충격 저항을 가지는 낮은 열팽창상(phase)으로 결정화시킨다. 이 결정화상은 β -석영(quartz) 및 코디어라이트이다.

하기 실시예를 통해 본 발명을 좀 더 상세히 설명하기로 한다. 그러나, 다음의 예들이 본 발명의 범주를 한정하는 것은 아니다.

[실시예 1]

124.6g의 마그네슘 나이트레이트 헥사하이드레이트, 364.8g의 알루미늄 나이트레이트 무수물 및 62.8g의 세륨나이트레이트를 증류수에 용해시킨다.

478.6g의 스피넬 분말(비하소 리하이스(Reheis) 스피넬 분말)을 나이트레이트 용액에 부가적인 증류수와 더불어 가하여 현탁액을 제조한다. 725g의 농축 암모늄 하이드록사이드를 상기 현탁액에 가하고 물을 약간 넣어 계속해서 현탁액으로 유지시킨다.

이 현탁액은 스피넬 형태의 현탁된 고체 80% 그리고, 겔상이 20%로 구성된다. 분산건조시 과상체에 충분한 강도를 부여하고자 침전된 겔을 가할 필요가 있다.

상기 현탁액을 날겐(nalgene)병에 옮겨 원심분리시킨다. 표면에 뜬 액체를 제거하고, 고체침전물은 수거한다.

4.2g의 염화백금산, 10% 용액의 1.7g의 로돔 나이트레이트 및 슬러리를 형성할 수 있는 충분한 양의 증류수를 고체침전물에 가한다.

50% 용액으로 81.0g의 Polysar AL603, 아크릴 바인더, 및 37.0g의 Dispex GA-40과 그리고, Allied Colloid사의 Suffolk, VA의 아크릴 코폴리머 분산제를 가하고 1시간동안 뒤섞어서 슬러리를 제조하고 분산건조시킨다. 분산건조된 촉매물질-과상체는 마그네슘 알루미늄 하이드록사이드겔 및 아크릴 바인더로서 마그네슘 및 알루미늄염을 침전시켜서 형성된 겔과 같은 상태를 가지고 있다.

이같은 상태를 유지함에 따라 질화물질과 연속적으로 혼합될 경우 그들 과상체의 형태 및 완전한 결합상태를 유지시킬 수 있게 된다. 분산건조는 Bowen Engineering Model BE-1074 분산건조기를 10psi하에서, 펌프유입속도를 분당 140g으로 행하였다.

배출온도는 130℃이었다. 분산건조된 과상체는 거칠고, 미세한 분말형태로 수거되며, 거친분말은 따로이 수거되어 질화물질과 혼합하였다. 백금 및 로돔을 함유한 분산건조된 스피넬 촉매물질-과상체 40wt%와 망간 코디어라이트 유리분말 60wt%를 혼합하였다. 그 혼합물을 충분한 증류수로 균일하게 혼합하여 반죽 덩어리로 만들었다.

그 다음 이를 압출하여 일관되게 150 μ 벽두께를 가지면, in²당 400셀을 가진 벌집형 구조물을 제조하였으며, 이를 100℃에서 4시간동안 건조하였다. 건조된 벌집형 구조물은 900℃에서 92% 질소 및 8% 산소 가스 존재하에서 소결된다. 이 소결된 벌집형 구조물은 하기 표 1과 같은 조성을 가진 가스를 사용하여 시간당 50,000 공간속도로 촉매활성이 시험되었다.

이러한 농도하에서의 질량/부피 특성으로 계산한 결과, 소결된 샘플은 단위 ft²당 20g의 귀금속 농도를 가졌음을 알 수 있었으며, 이들 샘플의 50% 전환온도(℃)는 일산화탄소 249℃, 탄화수소 310℃, NO_x 266℃이었다.

[실시예 2]

겔을 도입하지 않은 것을 제외하고는 촉매물질-과상체의 제조는 실시예 1과 동일하다.

300g의 고표면적의 스피넬, 50%의 용액으로 3g의 로돔 나이트레이트, 8g의 염화백금산을 슬러리 혼합물에 가한다. 60g의 Dispex GA-40 및 120g의 Polysar 609를 촉매 슬러리에 가한후 실시예 1과 같은 방법으로 분산건조시켜 촉매물질-과상체를 제조한다.

50g의 촉매물질-과상체를 950g의 316L 스테인레스 스틸-325메쉬(직경 44 μ 이하의 분말)과 혼합하여 반죽 덩어리로 만들고 단위 inch²당 400셀의 벌집형 구조로 압출한다.

벽의 두께는 150 μ 이다. 이 벌집형 구조물은 100℃에서 4시간동안 건조시킨다. 건조된 벌집형 구조물은 30분동안 수소연소가스하에 1300℃에서 소결시킨다. 소결된 샘플은 단위 ft³당 20g의 촉매 금속농도를 가진다.

실시예 1과 같은 방법으로 촉매능력을 시험하였으며, 50% 전환시키는데의 온도를 표시한 데이터를 일산화탄소의 경우 363℃, 탄화수소의 경우 406℃, NO_x의 경우 425℃이었다.

[실시예 3]

9.6wt%의 염화백금산 및 0.891wt%의 로돔 나이트레이트 용액을 혼합해서 충분한 증류수로 희석하여 두개의 Vista Catapal 분말로, 70wt% Catapal B 및 16wt% Catapal D, 페이스트를 제조한다. 상기 Catapal B 및 D는 Ponca시, 오클라호마주에 있는 Vista Chemical사로부터 상업적으로 얻을 수 있다.

100℃에 건조한 후, 그 결과 분말과 3wt% K75메틸셀룰로오즈 및 14wt% 실리콘수지분말을 Littleford Laboratory Mixer에서 3분동안 혼합한 다음, Lancaster Laboratory Mix-Muller에 집어 넣었다. 20분동안

물-이소프로필 알코올 혼합물을 가하여 성형성을 부여하였다.

그 다음 이 성형성을 부여한 물질은 지름 1/8의 압출형태로 압출되고 100℃에서 건조되어 -100메쉬의 촉매물질-괴상체로 제조하였다. 이 괴상체에서의 Pt/Rh비는 10/1이었다.

질화물질은 금속 분말로서 이는 72.0wt%의 철, 50% Fe 및 50% Al 합금 28wt%를 혼합하여 제조하였다.(상기 두분말 모두 U.S.Sieve No. 325를 통과함).

그 다음 3~8wt% 메틸 셀룰로오즈, 0.5wt%의 스테아릴산 아연염 윤활제, 0.5~1wt%의 올레익산 습윤제와 11wt%의 상기 촉매물질-괴상체 및 물을 혼합시킨다. 이들 혼합물을 지름 1, 길이 5', 단위단면 in²당 400셀, 셀벽의 두께가 약 150미크론인 실린더형 벌집형 구조로 압출시켰다. 약 300℃미만 온도에서 12시간 동안 길이 12의 벌집형 구조물을 건조시켰다.

Mg 금속 또는 MgF₂를 여러 물리브덴판에 놓고 이판을 벌집형 샘플 바로 옆에 놓는다. 그 다음 병렬로 놓은 판을 1150~1300℃의 온도에서 온화한 아르곤 흐름 분위기하에 15~30분 동안 연소시킨다.

이렇게 소결된 샘플은 기공크기가 1~20크론이고, 40~50%의 기공률을 보이고 있다. 다공성 구조물에 포집된 촉매물질-괴상체를 제조하여 종래의 코팅된 샘플로부터 얻어진 데이터와 이들 샘플의 성능시험을 하여 비교하였다. 이들 규격 시험에서 [표 1]에 있는 가스 조성물을 시간당 50,000 공간속도로 하여 측정하였다.

[표 1]

CO	0.65%
CO ₂	7.7%
C ₃ H ₆	300ppm
NO	500ppm
O ₂	0.48%
H ₂	0.20%
H ₂ O	10%
N ₂	평형

하기 표 2에서는 200in² 및 400in²에서 CO, HC 및 NO_x에 대한 50%의 전환율을 보이는 온도를 나타내었다.

비교 목적으로 비교샘플에 대해서도 [표 2]에 기재하였다.

[표 2]

샘플	부하 g/ft ³	Pt/Rh 10/1	셀 단위 in ²	벽 in	50% 전환 온도 (°C)		
					CO	HC	NO _x
6A	41	10/1	400	.006	225	335	265
6B	41	10/1	200	.015	225	328	255
X	31	10/1	400	.006	300	334	246
Y	31	5/1	300	.012	125	226	145
Z	17	5/1	400	.006	189	273	199

상기 샘플 6A 및 6B는 금속 벌집형 구조물에 괴상체가 포집되어 있는 것이고, X, Y 및 Z는 종래의 샘플이다.

상기 [표 2]에서 보는 바와 같이 본 발명에 따른 샘플이 종래의 것에 비해 양호한 결과를 보임을 알 수 있다. 샘플 Y 및 Z에서 촉매의 유용성이 증가하게 되는 것은 로둠을 좀 더 많이 함유하기 때문이다. 벌집형 구조물에 포집된 촉매물질-괴상체는 모두 소결단계후 촉매 활성을 보이는데 이 촉매 활성은 유효

표면적에 비례한다.

통상적으로, 촉매적 코팅을 한 종래의 기판은 최초 20~40m/g의 표면적을 보인다. 그러나, 사용직후에는 그 활성 표면은 10~20m/g로 줄어든다. 다공성 구조물내 포집된 촉매물질-괴상체는 일관된 표면적을 보인다. 최초 표면적은 10~20m/g이고, 사용직후에도 같은 수준을 유지한다.

이러한, 비교는 구조물내의 촉매물질-괴상체가 수세코팅 기질보다 기계적 및 붕괴 충격에 대해 좀더 안정하다는 것을 의미한다. 포집된 촉매물질의 활성감소에 대해서 구조물은 촉매물질이 방출되기전 상당한 저하를 보임에 틀림없을 것이다.

코팅된 기질을 사용한 후 얼마되지 않아 촉매 활성에 있어서 상당한 감소 즉, 촉매물질의 50%가 소실되기 때문이다.

상술한 바와 같이 촉매물질을 포집시킴으로서 촉매사용시 또는 촉매구조 수명에 있어서 전술한 손실이 거의 없음으로 인해 약 50%의 절약을 할 수가 있게 된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

하나 또는 복수의 촉매물질을 고표면적 옥사이드에 첨가하여 촉매물질-고표면적 괴상체를 형성하고, 이러한 촉매물질-고표면적 괴상체를 질화물질과 혼합하여 구조체를 형성한 다음, 상기 구조체를 압출 및 연소시켜서 제조하며, 하나 또는 복수의 촉매물질이 다수의 고표면적 괴상체 상에 또는 그 내부에 분산되어 있으며, 다공성 구조체를 따라 완전하게 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 촉매물질이 함유되면서 일체화된 다공성 구조체로 형성된 촉매물질-담체로 구성된 촉매 구조물.

청구항 2

제1항에 있어서, 촉매물질이 이리듐, 로듐, 레늄, 루테튬, 백금, 파라듐, 은, 금의 원소 및/또는 이들의 혼합물 및/또는 이들의 옥사이드, 및/또는 이들의 화학적 전구체로 구성된 그룹으로 부터 선택되는 것을 특징으로 하는 촉매 구조물.

청구항 3

제1항에 있어서, 촉매물질이 고표면적의 옥사이드, 이들 옥사이드의 전구체 또는 이들의 혼합물 상에 한 종류 및/또는 여러 종류로서 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 촉매 구조물.

청구항 4

제1항에 있어서, 촉매물질이 철, 바나듐, 구리, 코발트, 니켈, 크롬, 망간, 티타늄, 지르코늄, 아연, 몰리브덴, 텅스텐, 니오븀, 탄탈륨의 원소 및/또는 이들의 혼합물의 원소, 및/또는 이들의 옥사이드, 및/또는 이들의 화학적 전구체로 구성된 그룹 중 선택되는 것을 특징으로 하는 촉매 구조물.

청구항 5

제1항에 있어서, 촉매물질이 제올라이트 및/또는 알루미나인 것을 특징으로 하는 촉매 구조물.

청구항 6

제1항에 있어서, 담체가 실리케이트, 세라멧(cermet), 유리-세라믹, 유리, 코디어라이트(cordierite), 리튬 알루미늄실리케이트, 몰라이트, 알루미나, 스피넬, 지르콘, 장석, 석영, 용융 실리카, 고령토, 알루미늄 티타네이트, 및/또는 이들의 혼합물로 구성된 그룹 중 선택된 소결 분말로부터 제조되는 것을 특징으로 하는 촉매 구조물.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 고표면적 괴상체가 알루미나, 지르코니아, 스피넬, 실리카, 티타니아, 히토류 옥사이드, 알칼리토류 옥사이드 및 제올라이트 및/또는 이들의 혼합물로 구성된 그룹 중 선택되는 것을 특징으로 하는 촉매 구조물.

청구항 8

제1항에 있어서, 담체가 소결될 수 있는 금속 분말로부터 제조되는 것을 특징으로 하는 촉매 구조물.

청구항 9

제8항에 있어서, 금속 분말이 스테인레스 스틸 300 및/또는 400시리즈, 철, 알루미늄, 구리, 주석, 크롬, 마그네슘, 칼슘 및/또는 이들의 혼합물로 구성된 그룹 중 선택되는 것을 특징으로 하는 촉매 구조물.

청구항 10

제8항에 있어서, 금속 분말의 조성이 전체 조성물 중 적어도 80wt%가 알루미늄과 철의 합계 함량이고, 20wt% 미만인 주석과 구리 및 크롬의 합계 함량이며, 1wt% 미만인 알칼리토류 금속 소결보조제로 이루어지며, 알루미늄과 철의 합계 함량 중에서 알루미늄이 5-50wt%이고 철이 30-90wt%이며, 주석과 구리 및 크롬의 합계 함량중에서 주석이 10wt% 이하, 구리가 10wt% 이하, 크롬이 10wt% 이하이며, 알칼리토류 금속은 마그네슘 및 칼슘으로 이루어진 그룹중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 촉매 구조물.

청구항 11

제1항에 있어서, 고표면적의 괴상체가 직경 약 0.5-200미크론인 것을 특징으로 하는 촉매 구조물.

청구항 12

제1항에 있어서, 고표면적의 괴상체가 직경 약 0.5-100미크론인 것을 특징으로 하는 촉매 구조물.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 구조체가 하나의 통(monolith) 형태이고, 압출가능하며, 개기공 및/또는 폐기공을 갖거나 벌집형인 것을 특징으로 하는 촉매 구조물.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 고표면적의 괴상체가 상기 구조물내에 균질하게 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 촉매 구조물.